

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 52-059646

(43)Date of publication of application : 17.05.1977

(51)Int.Cl.

C08L 59/00

C08K 5/13

C08K 5/16

(21)Application number : 50-135546

(22)Date of filing : 11.11.1975

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(72)Inventor : SUGIO AKITOSHI
OTSUKI RYOJI
UMEMURA TOSHIKAZU
MIZUTANI MAKOTO

(54) POLYACETAL COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: Title composition having excellent heat stability and resistance to oxidation, and fairly good retention of color, consisting of a terminal-stabilized acetal homopolymer or copolymer, and specific multi-component stabilizer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



特 許 願

昭和50年 11 月 11 日

特許庁長官 斉藤 英 雄 殿

1. 発明の名称

ソレイブ
ポリアセタール組成物

2. 発 明 者

住所 埼玉県大宮市大字相馬 582-155
氏名 スギ アキ トシ 俊 (ほか5名)

3. 特許出願人

住所 (〒100) 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
名称 (446) 三菱瓦斯化学株式会社
代表者 志 枝 謙 郎 相川 善吉
(電話番号 283-5125-5130)

4. 添付書類の目録

(1) 明細書

(2) 願 書 副 本

(3) 図 面



1 通

1 通

1 通

50 135546

方式
審査



⑬ 日本国特許庁 公開特許公報

⑪特開昭 52-59646

⑫公開日 昭52.(1977) 5.17

⑬特願昭 50-135546

⑭出願日 昭50.(1975) 11.11

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

6746 48
7144 48

⑮日本分類

250B/1
25(1A)32.2/

⑯Int.Cl²

C08L 69/00
C08K 5/13
C08K 5/16

識別
記号

CAB
CAB

明 細 書

1. 発明の名称

ポリアセタール組成物

2. 特許請求の範囲

オキシメチレン基からなり末端安定化をされた重合体またはオキシメチレン基を主体とし安定部分が末端となるように処理された共重合体に③アルキレンウレタン類、④多塩基性カルボン酸アミドおよび/または尿素、および⑤ヒンダードフェノール類を添加してなる安定化されたポリアセタール組成物

3. 発明の詳細な説明

本発明はポリアセタールの熱安定化および抗酸化性の改良に関する。詳しくは③アルキレンウレタン類、④多塩基性カルボン酸アミドおよび/または尿素、および⑤ヒンダードフェノール類を末端安定化されたポリアセタールに添加して得られるすぐれた熱安定性、抗酸化性を示し且つ良好なる色調を維持することのできるポ

リアセタール組成物に関するものである。

一般に公知の方法で製造されたポリアセタールは末端基からの解重合を促進するため、単独重合体の場合はアセチル化、エーテル化、ウレタン化などの方法で末端基を封鎖することにより、また主鎖にオキシメチレン基以外の基を導入したオキシメチレン共重合体は、此を安定末端まで分解することにより熱安定化されるがこれだけでは実用上充分でないので更に熱安定剤、酸化防止剤を該末端安定化されたポリアセタールに添加して、安定化され実用に供せられている。

ポリアセタールの安定剤としてはフェノール系酸化防止剤、好ましくはヒンダードフェノール系酸化防止剤とポリアミド、コポリアミド、ポリエステルアミド、尿素、尿素誘導体、ウレタン類、ポリビニルヒロリドン、ジカルボン酸ジアミド、ヒドラジン、ヒドラジド、アミン化合物、アミン類またはたんぱく質などの含窒素化合物系熱安定剤とを組合わせて用いるの

が一般的である。

特にポリアミドとヒンダードフェノールとの組合せ、またはシアノグアニジンの如きアミジン化合物とヒンダードフェノールとの組合せは、ポリアセタールの安定化に対して良好な組合せの安定剤として用いられる。しかしながら前者は東照処理したポリアセタール単独重合体に対して優れた安定化効果を示すものの、アセタール共重合体に対しては相溶性も良好でなく、必ずしも満足された安定化効果を示さないしまた後者の場合もアセタール共重合体に対しては安定化効果があるが単独重合体に対しては満足された安定化効果を示すとは言い難い。この様に従来の組合せによる安定剤はポリアセタールの安定剤として単独重合体または共重合体の相方に卓越した安定化効果を賦与せしめるものは見当らなかつた。

またウレタン類を熱安定剤として用いることは、特公明38-24583および特公明39-15222に開示されておりポリウレタン化合

物にヘキサメチレンジイソシアネートとポリメチレングリコールとのポリウレタンが用いられている。また、公明39-80712頁にアルケレンジウレタン化合物とフェノール系酸化防止剤の組合せの記載がある。しかしこれらの安定剤をポリアセタールに添加し空気中で加熱するとポリアセタールは着色を生じ必ずしも好ましい安定剤であるとは言い難い。

また特公明36-3886に多塩基性カルボン酸アミドを熱安定剤としてポリアセタールに添加することが提案されているが本発明者らの検討によると、多塩基性カルボン酸アミド単独もしくは、これとヒンダードフェノール系酸化防止剤とを組合せてポリアセタールに添加し窒素気流中200℃で加熱処理するとポリアセタールの分子量低下が顕著された。したがってこれらも十分な安定剤とは認め難い。

また米国特許2893972には尿素または尿素誘導体を熱安定剤として用いることが提案されているが尿素もしくは尿素誘導体の単独、

またはこれらとヒンダードフェノール系酸化防止剤を組み合わせてポリアセタールに添加しても、十分な熱安定性は得られなかつた。

そこで本発明者らはポリアセタールの安定剤として優れ且つ該ポリアセタールを熱及び酸化雰囲気にも曝されても着色を生じせしめぬような安定剤を得るべく種々検討した。その結果IIIアルケレンジウレタン類、IV多塩基性カルボン酸アミドおよび/または尿素、およびIIヒンダードフェノールからなる多元系安定剤がポリアセタールの単独重合体または共重合体に対し各々単独の添加からは全く予用できない高い熱及び酸化安定化に効果を奏することを見出すと共にこの安定剤の添加されたポリアセタールは空気中において200℃以上に加熱処理しても全く着色を生じないことを見出し本発明を完成するに至つた。

本発明においてアルケレンジウレタン類とは、多官能性アルコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリ

コール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトールと脂肪族または芳香族イソシアネートの反応生成物である。さらに具体的には、1,4-ブタンジオールとフェニルイソシアネートの反応生成物、1,4-ブタンジオールとオクタジールイソシアネートの反応生成物、エチレングリコールとフェニルイソシアネートとの反応生成物などが掲げられる。好ましいアルケレンジウレタン類は融点50℃以上220℃以下を持つものである。

多塩基性カルボン酸アミドとしては乳酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバチン酸、フマル酸、アスココブト酸、イタコン酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸などがあげられる。

ヒンダードフェノール類としては、たとえば2,6-ジ-第3ブチル-4-メチルフェノール、2,2'-メチレンビス-(4-メチル-6-第3

ブチルフェニール), 市販のヒンダードフェニールであるアンチオキソジント 2246, アンチオキソジント 425, アンチオキソジント 703, イルガノックス 1035, イルガノックス 1010, イルガノックス 1098, イルガノックス 259, イルガノックス 1076, イルガノックス 1093, イルガノックス 1890, イルガノックス 565, ケミビン 327, アイノックス 100, アイノックス 330, アイノックス 220 (いずれも商品名) などが挙げられる。

本発明においては上記安定剤は通常ポリアセタールに対し各々 0.01 重量% 以上 10 重量% 以下の量使用されるが特に制限はない。

本発明においてポリアセタールとは実質的にオキシメチレン連鎖よりなる高重合度ポリオキシメチレンまたはオキシメチレン共重合体である。これらはホルムアルデヒドとトリオキサンをそれぞれ単独に重合させまたは他の単量体と共重合させることによつて得られ、アセチル化、

エーテル化、ウレタン化等の末端処理をし、または主鎖中に導入された安定な構成部分が末端になるまで不安定な構成部分を分解することによつて安定化されたものである。

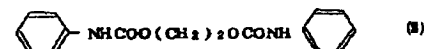
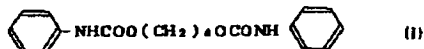
以下に本発明を一層明確にするために実施例を挙げて説明するが、本発明は実施例によりその範囲を制限されるものではない。実施例中の % はすべて重量% である。

実施例 1~2

ジ- α -ブチル錫ジラウレートを溶解せしめた α -ヘキサン中に純度 99.9% のホルムアルデヒドガスを吹き込んで重合せしめてポリアセタールを得た。次いで常法により無水酢酸中でその末端 OH 基をアセチル化した。此の末端処理したポリアセタールの極限粘度 (2% α -ピネン含有 p -クロルフェニール中 60°C で測定) は $[\eta] = 1.70 \text{ dl/g}$ であった。此のアセチルホモポリマーに下記式 (I), (II) で表わされるアルキレンウレタン、マロン酸ジアミド及びヒ-

ンダードフェニールを第一表に示すごとき量で添加した。此等の組成物を 200°C 20 分間オートクレーブにて加熱還流し冷却固化後ポリマーを粉碎し真空中 222°C に於いて 30 分間加熱した。その際の平均重量減少速度 K_{222} (%/分) 及び極限粘度 (dl/g) 及びポリマーの着色状況を合せて第一表に示した。

比較のために公知の熱安定剤及び抗酸化剤を組合せて同様にポリアセタールに加えた場合の結果も第一表に示した。



第一表

実験例	添加安定剤		K_{222} (%/分)	$[\eta]$ (dl/g)	着色
	種類	添加量 (%)			
実施例 1	アルキレンウレタン (I)	0.5	0.050	1.69	白色
	マロン酸ジアミド	0.2			
	2,2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェニール)	0.5			
実施例 2	アルキレンウレタン (II)	0.5	0.021	1.70	白色
	マロン酸ジアミド	0.2			
	イルガノックス 1098	0.5			
比較例 1	シアノダニリン	0.5	0.112	1.53	黄色
	2,2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェニール)	0.5			
比較例 2	アルキレンウレタン (I)	0.5	0.055	1.67	淡褐色
	2,2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェニール)	0.5			

実施例3～5

トリオキサンとこれに対して2.5重量%のエチレンオキsidを加熱融解し、ここに非化ホウ素ジエチルエーテラートを加えて重合せしめ、得られた共重合体をアミンを含むメタノールにて洗浄したのち乾燥した。この共重合体の制限粘度は $[\eta] = 1.53$ (2% α -ピネン含有 γ -ブチロルフェノール中60℃で測定)であつた。このアセタールコポリマーに、前記の式(I)、(II)で表わされるアルキレンウレタン、または下記式(III)に示したアルキレンウレタンを添加し、さらにマロン酸アミドまたは尿素とヒンダードフェノールを添加しテフン雰囲気にて200℃で20分間ニードーにて加熱処理し、不安定末端を分解除去して安定化されたアセタールコポリマーを得た。このコポリマーを溶解し、空気中222℃において30分間加熱しその時の平均重量減少速度 K_{222} (値(%/分)及び制限粘度及び着色を調べた。

比較のためにさらに公知の熱安定剤及び抗酸

化剤を混み合わせて添加した場合も検討した。

これらの結果を第二表に示した。



第二表

実施例	添加安定剤		K_{222} (%/分)	[η] (dl/g)	着色
	種 類	添加量 (%)			
実施例3	アルキレンウレタン(I)	0.5	0.030	1.52	白色
	マロン酸アミド	0.2			
	2,2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェ ノール)	0.5			
実施例4	アルキレンウレタン(II)	0.5	0.010	1.53	白色
	尿 素	0.2			
	イルガノックス1010	0.5			
実施例5	アルキレンウレタン(III)	0.5	0.006	1.53	白色
	マロン酸アミド	0.2			
	イルガノックス1098	0.5			

比較例3	アルキレンウレタン(I)	0.5	0.052	1.50	淡褐色
	2,2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェ ノール)	0.5			
比較例4	マロン酸アミド	0.5	0.052	1.29	白色
	2,2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェ ノール)	0.5			
比較例5	ナイロン6	0.5	0.029	1.51	淡褐色 黒点
	2,2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェ ノール)	0.5			
比較例6	シアノダアジン	0.5	0.010	1.53	白色
	2,2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェ ノール)	0.5			
比較例7	尿 素	0.5	0.064	1.50	白色
	2,2'-メチレンビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェ ノール)	0.5			

特許出願人 三菱瓦斯化学株式会社
代表者 相 川 泰 吉

5. 前記以外の発明者

クラランダイタ 株式会社
住所 埼玉県浦和市大田 1-23-25
氏名 大 関 良 治

カフシタ ユイシヨク
住所 東京都葛飾区新 宿 5-25-15
氏名 嶋 村 俊 和

カフシタ ユイシヨク
住所 東京都葛飾区新 宿 5-11-14
氏名 水 谷 マコト